

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-178770  
(43)Date of publication of application : 27.06.2003

---

(51)Int.CI.

H01M 8/02  
H01M 4/96  
H01M 8/10

---

(21)Application number : 2002-377330

(71)Applicant : SEKISUI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.09.2001

(72)Inventor : NAKAMURA MASANORI  
NOMURA SHIGEKI  
NISHIKAWA OSAMU

---

(54) FILM-ELECTRODE JUNCTION, ITS MANUFACTURING METHOD, AND POLYMER ELECTROLYTE TYPE OR DIRECT METHANOL TYPE FUEL CELL USING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a film-electrode junction, which has high heat resistance and chemical resistance, and moreover functions steady also at high temperature, and its manufacturing method and to provide a solid polymer electrolyte type fuel cell, which is enabled to correspond to high temperature operation by using this, especially a direct methanol type fuel cell.

SOLUTION: It is the film-electrode junction, in which the electrode layers have been formed on both sides of a proton conductive film. And the film-electrode junction, which has this electrode layer that consists of a three-dimensional bridge construction structure body containing silane and carbon particles containing a precious-metal catalyst, and its manufacturing method, are provided.

---

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 21.07.2004  
[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]  
[Date of final disposal for application]  
[Patent number]  
[Date of registration]  
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]  
[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-178770

(P2003-178770A)

(43)公開日 平成15年6月27日 (2003.6.27)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 M 8/02  
4/96  
8/10

識別記号

F I

テ-マコ-ト<sup>8</sup>(参考)

H 0 1 M 8/02  
4/96  
8/10

E 5 H 0 1 8  
B 5 H 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数9 O.L (全10頁)

(21)出願番号 特願2002-377330(P2002-377330)  
(62)分割の表示 特願2001-298030(P2001-298030)の分割  
(22)出願日 平成13年9月27日(2001.9.27)

(71)出願人 000002174  
積水化学工業株式会社  
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号  
(72)発明者 中村 雅則  
茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内  
(72)発明者 野村 茂樹  
茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内  
(72)発明者 西川 理  
茨城県つくば市和台32 積水化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 膜-電極接合体、その製造方法及びそれを用いた固体高分子電解質型または直接メタノール型燃料電池

(57)【要約】

【課題】 耐熱性・耐薬品性が高く、しかも高温でも安定的に機能する膜-電極接合体、その製造方法、及びこれを用いることで高温動作に対応し得るようにした固体高分子電解質型燃料電池、特に直接メタノール型燃料電池の提供。

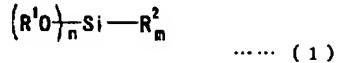
【解決手段】 プロトン伝導性膜の両面に電極層が形成された膜-電極接合体であって、該電極層は、シランを含有した3次元架橋構造体および貴金属触媒を担持した炭素微粒子からなることを特徴とする膜-電極接合体、及びその製造方法などを提供した。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン伝導性膜の両面に電極層が形成された膜-電極接合体であって、該電極層は、シランを含有した3次元架橋構造体および貴金属触媒を担持した炭素微粒子からなることを特徴とする膜-電極接合体。

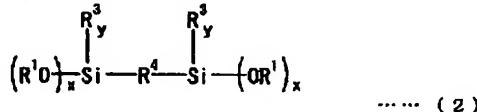
【請求項2】 3次元架橋構造体の重合前のモノマーは、次の化学式(1)で示される極性化合物、化学式(2)で示される非極性化合物、又はそれらの混合物であることを特徴とする請求項1に記載の膜-電極接合体。

【化1】



(式中、R<sup>1</sup>は炭素数4以下のアルキル基を表し、R<sup>2</sup>は極性基を含む任意の有機基を表し、m、nは、いずれも1～3の整数である。ただし、m+n=4であり、mが2または3のとき、R<sup>2</sup>は異なる有機基の混合体であってもよい。)

【化2】



(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>は炭素数4以下のアルキル基を表し、R<sup>4</sup>は炭素数20以下の炭化水素基を表し、xは1～3、yは0～2の整数である。ただし、x+y=3であり、yが2のとき、R<sup>3</sup>は異なるアルキル基の混合体であってもよい。)

【請求項3】 電極層は、無機酸が含有されていることを特徴とする請求項1に記載の膜-電極接合体。

【請求項4】 無機酸は、リンタンクスチレン酸、ケイタングスチレン酸、又はリンモリブデン酸から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項3に記載の膜-電極接合体。

【請求項5】 化学式(1)中に示されるR<sup>2</sup>内の極性基は、スルホン酸基、又は磷酸基であることを特徴とする請求項2に記載の膜-電極接合体。

【請求項6】 プロトン伝導性膜の両面に、シランを含有した3次元架橋性のモノマー、貴金属触媒を担持した炭素微粒子、および水溶性材料を含む液状物を塗布する第一の工程、該液状物を硬化させる第二の工程、および硬化物から水溶性材料を溶出させて硬化物を多孔化する第三の工程を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の膜-電極接合体の製造方法。

【請求項7】 プロトン伝導性膜の両面に、シランを含有した3次元架橋性のモノマー、炭素微粒子、および水溶性材料を含む液状物を塗布する第一の工程、該液状物を硬化させる第二の工程、硬化物から水溶性材料を溶出させて硬化物を多孔化する第三の工程、および多孔化し

た硬化物内に貴金属を含む溶液を含浸させ、次いで還元することにより多孔化した硬化物内に貴金属を定着させる第四の工程を含むことを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の膜-電極接合体の製造方法。

【請求項8】 請求項1～5のいずれかに記載の膜-電極接合体を用いてなる固体高分子電解質型燃料電池。

【請求項9】 請求項1～5のいずれかに記載の膜-電極接合体を用いてなる直接メタノール型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体高分子型燃料電池におけるプロトン伝導性膜とガス拡散電極との接合体(以下、単に「膜-電極接合体」と略称する)、その製造方法及びそれを用いた固体高分子電解質型または直接メタノール型燃料電池に関し、更に詳しくは、耐熱性・耐薬品性が高く、しかも高温でも安定的に機能する膜-電極接合体、その製造方法及びこれを用いることで高温動作に対応し得るようにした固体高分子電解質型または直接メタノール型燃料電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 現在、地球規模で環境問題、エネルギー問題が大きな課題となっているが、その解決に貢献しうる次世代の有力な発電装置として、燃料電池が注目されている。それは、燃料電池が、化石燃料を用いた火力発電などと比べ、極めて高い発電効率をもち、大気汚染物質を排出せず環境性に優れているためである。

【0003】 燃料電池は、それを構成する電解質の種類により、リン酸型、溶融炭酸塩型、固体酸化物型、固体高分子電解質型などに分類されるが、中でも固体高分子電解質型燃料電池は、他の方式に比べて、装置が小型かつ高出力であるため、小規模オンサイト型発電用、車両パワーソースなどの移動用、または携帯機器用の燃料電池などとして、次世代の主力を担うシステムと位置付けられている。

【0004】 燃料電池の基本構造は、プロトン(水素イオン)伝導膜の両側に触媒が担持された電極を配置した構造(接合体)であり、これを単位セルとして、その外側に、燃料、酸素の通路となる一対のセパレータを設置するとともに、隣り合う複数セルを相互に連結することで、所望の電力を取り出せるよう構成される。このような接合体の片側から、燃料として、例えば、水素を供給すると、燃料電極側では、触媒により  $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$  の反応が起り、プロトンと電子が生じる。

【0005】 ここで、プロトンは、電極に接触しているプロトン伝導性膜を通して酸素極側に供給される。また、電子は、電極で集電され、電気として使用された後、酸素極側に供給される。一方、酸素極では、供給された酸素、プロトン伝導膜を通過してきたプロトン、電気として使用された電子を受け取り、触媒により、 $1/2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$  の反応が起こる。

【0006】このように、燃料電池の作動による化学反応は、プロトン伝導性膜と触媒担持電極の界面部分で起こるため、膜、電極、及び触媒の界面構造が発電効率等、性能面に大きく影響する。

【0007】膜、触媒及び電極の接合体は、一般に膜-電極接合体(MEA)と呼ばれ、燃料電池の主要な技術開発分野の一つとなっている。MEAにおいては、膜、触媒、電極が適度な界面を持って混合されている必要がある。即ち、燃料極側を例として挙げれば、燃料である水素等が触媒表面に接触でき、水素から発生したプロトンと電子が、それぞれ膜、電極に効率的に受け渡される必要がある。

【0008】現在のところ、燃料電池用のプロトン伝導性膜として最も標準的に使用されているものは、熱可塑性を有するスルホン化フッ素系樹脂(代表例: DuPont社製、商品名「Nafion」)である。このような熱可塑性膜の場合、触媒を担持した電極を、熱プレスにより接合する方法が一般的である。

【0009】しかしながら、熱プレス法では、電極のガス拡散細孔が変形したり、閉塞し、燃料の供給能力が低下する問題があり、また、短時間といえども膜を強熱するため、膜を構成する樹脂の構造変化を引き起こし、膜のプロトン伝導性を低下させる恐れもある。

【0010】そこで、熱プレス法ではなく、スルホン化フッ素樹脂等を適当な溶媒により溶解し、この混合物を接着剤として用い、膜と電極を接着する方法が提案されている。例えば、パーカルオロカーボン重合体からなるイオン交換樹脂を、炭化水素アルコール系、含フッ素化水素系、又はこれらの混合物からなる溶媒に溶解して得た接着剤を用いる方法が開示されており(特許文献1参照。)、このような方法では、あらかじめプロトン伝導性樹脂、触媒、電極の適度な混合状態及び界面構造を生成することができる。また、接着剤を用いて界面を形成してから熱プレスする方法も提案されている(特許文献2参照。)。これは、触媒層上に溶媒に溶解させたプロトン伝導性ポリマーを塗布し、乾燥してプロトン伝導性ポリマー層を形成させた後、固体高分子電解質膜と加熱加圧下に接合する方法である。

【0011】このような接着剤を用いる方法は、あらかじめプロトン伝導性樹脂、触媒、電極の適度な混合状態及び界面構造を生成できる点で優れているが、接着剤のバインダーとしてスルホン化フッ素樹脂を用いる場合には、耐熱性が不足するという問題がある。Nafion(登録商標)などのスルホン化フッ素樹脂は、スルホン基の凝集によりイオンチャネルが形成され、これがプロトン伝導性を発揮する。

【0012】ところが、スルホン化フッ素樹脂は、熱可塑性を有するが故に、特定の温度以上では塑性変形し、イオンチャネル構造が破壊されてしまう。例えば、Nafion(登録商標)のガラス転移温度( $T_g$ )は、1

30℃であり、この温度以上では短時間で、また100~130℃でも徐々に塑性変形が起こり、イオン伝導性が極端に低下する。このようなことから、Nafion(登録商標)の安定的な使用可能温度は、80℃が限界とされている。

【0013】現状の固体高分子電解質型燃料電池では、ほとんどの場合、電解質膜としてNafion(登録商標)等のスルホン化フッ素樹脂が用いられているために、運転温度は、室温から80℃程度の比較的低い温度領域に制限されてしまう。ところが、運転温度をこのように低くすると、燃料電池の発電効率が低下してしまう。また、燃料である水素に、一酸化炭素などの不純物が含まれている場合には、触媒被毒が顕著に起こる等のデメリットを生じ、さらには、運転温度を低く維持するために、絶えず冷却水などを供給せねばならず、装置の高効率化、小型化、コストダウンなどの妨げとなる。

【0014】ところで、装置の運転温度を100℃以上に高められれば、発電効率は向上し、それと共に排熱利用が可能となるために、より効率的にエネルギーが活用される。特に、運転温度を140℃まで上昇させることができれば、効率の向上、排熱利用だけではなく、触媒材料を選択できる幅が広がり、安価な燃料電池を実現することができる。

【0015】このような観点から、より高温に耐える膜の研究開発が推進されつつある。例えば、緒方らは、耐熱性の芳香族高分子化合物を用いて耐熱性膜を作製している(非特許文献1参照。)。また、本出願人らは、先に、全く新しい着想に基づいた有機無機複合膜を作製することにより、高温でも安定的にプロトン伝導性を示す膜材料を既に提案している(特許文献3参照。)。

【0016】しかしながら、このような耐熱性を有する膜が得られても、膜-電極接合体に、前述した特許文献1や、特許文献2のように、接着剤としてフッ素樹脂を用いると、膜は高温に対応できても、膜-電極接合体に耐熱性がないため、結局、燃料電池としては高温運転が不可能ということになる。また、フッ素系樹脂以外の熱可塑性材料を接着剤に用いると、そのクリープ性により、性能が変動してしまう。

【0017】一方、現状の燃料電池は、メタノールなどを改質器で処理して水素を抽出し、その水素を燃料として用いているが、近年、メタノールを直接燃料電池に導入する直接メタノール型燃料電池についても盛んに検討が行われている。直接メタノール型燃料電池の場合、膜には耐熱性だけでなく、同時に耐メタノール性も必要となる。

【0018】例えば、本出願人らは、直接メタノール型燃料電池にも使用可能な膜を開示(特許文献4参照。)しているが、ここでも膜-電極接合体を形成するためには、接着剤としてフッ素系樹脂等の熱可塑性材料を用いると、耐熱性が問題となるだけではなく、極端な膨潤や

溶解により、ガス拡散電極の細孔を閉塞したり、触媒が遊離したりする危険性が生じる。

【0019】また、フッ素系樹脂を触媒界面に存在させる場合は、触媒を回収する際にも特殊な処理が必要となり、この面からも非ハロゲン系樹脂材料の出現が望まれている。

#### 【0020】

【特許文献1】特開平11-339824号公報

【特許文献2】特開平11-40172号公報

【特許文献3】特願2000-38727号

【特許文献4】特願平11-264066号

【非特許文献1】「Solid State Ionics」、106号(1998)、p. 219

#### 【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前述した従来技術の問題点に鑑み、耐熱性・耐薬品性が高く、しかも高温でも安定的に機能する膜-電極接合体、その製造方法、及びこれを用いることで高温動作に対応し得るようにした固体高分子電解質型燃料電池、特に直接メタノール型燃料電池を提供することにある。

#### 【0022】

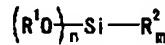
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決するために、種々の膜-電極接合方法について鋭意研究を重ねた結果、電極部に、シランを含有した3次元架橋構造体を主体としたものを用いることにより、高温でも構造変化などが起こらず、好適な界面構造を保持することができるために、100℃以上の高温でも安定的な性能を発揮する膜-電極接合体が得られることを見出した。本発明は、これらの知見に基づいて完成するに至ったものである。

【0023】すなわち、本発明の第1の発明によれば、プロトン伝導性膜の両面に電極層が形成された膜-電極接合体であって、該電極層は、シランを含有した3次元架橋構造体および貴金属触媒を担持した炭素微粒子からなることを特徴とする膜-電極接合体が提供される。

【0024】また、本発明の第2の発明によれば、第1の発明において、3次元架橋構造体の重合前のモノマーは、次の化学式(1)で示される極性化合物、化学式(2)で示される非極性化合物、又はそれらの混合物であることを特徴とする膜-電極接合体が提供される。

#### 【0025】

##### 【化3】

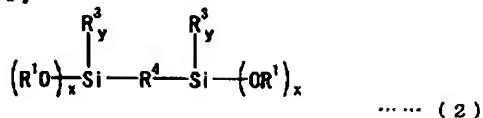


…… (1)

【0026】(式中、R<sup>1</sup>は炭素数4以下のアルキル基を表し、R<sup>2</sup>は極性基を含む任意の有機基を表し、m、nは、いずれも1~3の整数である。ただし、m+n=4であり、mが2または3のとき、R<sup>2</sup>は異なる有機基の混合体であってもよい。)

#### 【0027】

##### 【化4】



【0028】(式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>は炭素数4以下のアルキル基を表し、R<sup>4</sup>は炭素数20以下の炭化水素基を表し、xは1~3、yは0~2の整数である。ただし、x+y=3であり、yが2のとき、R<sup>3</sup>は異なるアルキル基の混合体であってもよい。)

【0029】また、本発明の第3の発明によれば、第1の発明において、電極層は、無機酸が含有されていることを特徴とする膜-電極接合体が提供される。

【0030】さらに、本発明の第4の発明によれば、第3の発明において、無機酸は、リンタンクスチレン酸、ケイタングスチレン酸、又はリンモリブデン酸から選ばれる少なくとも一種の化合物であることを特徴とする膜-電極接合体が提供される。

【0031】また、本発明の第5の発明によれば、第2の発明において、化学式(1)中に示されるR<sup>2</sup>内の極性基は、スルホン酸基、又は磷酸基であることを特徴とする膜-電極接合体が提供される。

【0032】一方、本発明の第6の発明によれば、プロトン伝導性膜の両面に、シランを含有した3次元架橋性のモノマー、貴金属触媒を担持した炭素微粒子、および水溶性材料を含む液状物を塗布する第一の工程、該液状物を硬化させる第二の工程、および硬化物から水溶性材料を溶出させて硬化物を多孔化する第三の工程を含むことを特徴とする、第1~5の発明のいずれかの膜-電極接合体の製造方法が提供される。

【0033】また、本発明の第7の発明によれば、プロトン伝導性膜の両面に、シランを含有した3次元架橋性のモノマー、炭素微粒子、および水溶性材料を含む液状物を塗布する第一の工程、該液状物を硬化させる第二の工程、硬化物から水溶性材料を溶出させて硬化物を多孔化する第三の工程、および多孔化した硬化物内に貴金属を含む溶液を含浸させ、次いで還元することにより多孔化した硬化物内に貴金属を定着させる第四の工程を含むことを特徴とする、第1~5の発明のいずれかの膜-電極接合体の製造方法が提供される。

【0034】さらに、本発明の第8の発明によれば、第1~5の発明のいずれかの膜-電極接合体を用いてなる固体高分子電解質型燃料電池が提供される。

【0035】また、本発明の第9の発明によれば、第1~5の発明のいずれかの膜-電極接合体を用いてなる直接メタノール型燃料電池が提供される。

#### 【0036】

【発明の実施の形態】以下、本発明について、各項目毎に詳細に説明する。

## 【0037】1. 膜-電極接合体

本発明の膜-電極接合体は、プロトン伝導性膜の両面に電極層が形成されたものであり、その電極層は、シランを含有した3次元架橋構造体および貴金属触媒を担持した炭素微粒子からなることを特徴とするものである。

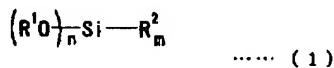
【0038】上記のシランを含有した3次元架橋構造体は、酸（プロトン）に対する安定性や、耐熱性を勘案すると、金属アルコキシドやハロゲン化金属の加水分解、縮合反応によって珪素-酸素結合による3次元架橋構造体を形成する、いわゆるゾル-ゲル（s o l - g e l）反応材料を、特に好ましく用いることができる。

【0039】珪素-酸素結合による3次元架橋構造体を形成するゾル-ゲル反応とは、アルコキシ基やハロゲンを有する珪素化合物（プリカーサー）の加水分解、縮合反応である。ここで使用される珪素化合物とは、例えば、テトラエトキシシラン、テトラメトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラ<sub>n</sub>-ブロポキシシラン、テトラ<sub>n</sub>-ブロキシシランなどのアルコキシシラン類、テトラクロロシランなどのハロゲン化シラン類などであるが、これらに特に限定されるものではなく、珪素-酸素結合による3次元架橋構造体を加水分解、縮合反応にて形成する反応材料で有れば特に制限されない。

【0040】本発明において、より好適に用いられるアルコキシシラン類としては、次の化学式（1）で示されるものが挙げられる。

## 【0041】

## 【化5】



【0042】（式中、R<sup>1</sup>は炭素数4以下のアルキル基を表し、R<sup>2</sup>は極性基を含む任意の有機基を表し、m、nは、いずれも1～3の整数である。ただし、m+n=4であり、mが2または3のとき、R<sup>2</sup>は異なる有機基の混合体であってもよい。）

【0043】具体的に、R<sup>1</sup>としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基などが挙げられる。また、R<sup>2</sup>に含まれる極性基としては、水酸基、スルホン酸基、リン酸基、シアノ基、アミノ基、ニトロ基などが挙げられ、このうち、プロトンに対する親和性が特に高い点から、スルホン酸基やリン酸基が、特に好ましい。

【0044】電極には、反応により生じる、或いは反応に必要な電子が移動できるチャンネルと、反応に必要な酸素、或いは水素を通じるチャンネルと、さらに、反応により生じる、或いは必要なプロトンが移動できるチャンネルとの合計3つのチャンネルが、貴金属触媒の近傍に緻密に入り組んだ形で存在している必要がある。

【0045】化学式（1）で示されるシラン化合物（アルコキシシラン類）は、おもにプロトンが移動できるチャンネルを確保するために、プロトン（プロトンを含む

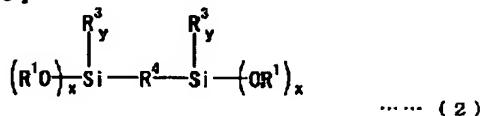
水）に、親和性の高い極性基を与える役目を果たす。本発明において、このシラン化合物を用いない場合には、プロトン伝導性付与剤を別途、加える必要が生じる。

【0046】プロトン伝導性付与剤としては、無機酸を好適に使用することができる。無機酸の一例として、例えば、ヘテロポリ酸がある。ヘテロポリ酸は、分子サイズが大きく物理的に架橋構造内に閉じこめられ、電極からの酸の散逸を防ぐことができる。また、電極中に、シリカ微粒子やアルコキシリル基を有する場合には、これらとのイオン的相互作用により、さらに散逸は、防止される。ヘテロポリ酸の例としては、ケギン構造、ドーソン構造を有し、強い酸性を示すものならば、特に限定されないが、安定性の面などからリンタングステン酸、ケイタングステン酸、リンモリブデン酸などが挙げられる。

【0047】次に、化学式（2）で示されるシラン化合物は、おもに酸素、水素等のガスが移動できるチャンネルを確保するために、プロトン（プロトンを含む水）に親和性の低い、つまり言い換えれば撥水性が高いように、炭化水素を主な構成成分としている。

## 【0048】

## 【化6】



【0049】（式中、R<sup>1</sup>、R<sup>3</sup>は炭素数4以下のアルキル基を表し、R<sup>4</sup>は炭素数20以下の炭化水素基を表し、xは1～3、yは0～2の整数である。ただし、x+y=3であり、yが2のとき、R<sup>3</sup>は異なるアルキル基の混合体であってもよい。）

【0050】化学式（2）で示されるシラン化合物の具体例としては、ビス（トリエトキシシリル）エタン、ビス（トリエトキシシリル）ブタン、ビス（トリエトキシシリル）ヘキサン、ビス（トリエトキシシリル）オクタン、ビス（トリエトキシシリル）ノナン、ビス（トリエトキシシリル）デカン、ビス（トリエトキシシリル）ドデカン、ビス（トリエトキシシリル）テトラドデカン、ビス（トリエトキシシリルエチル）ベンゼン、及びこれらのメトキシ体、プロポキシ体などが挙げられる。これらの材料は、Gelest社等から市販されており、容易に入手でき、また、相当する骨格を有し両末端に不飽和結合を有する有機原料から、塩化白金酸触媒などを使用したヒドロシリル化反応を用いることにより、得ることができる。

【0051】化学式（1）、（2）で示されるシラン化合物は、ともに、シラノール基の縮合後には、3次元架橋構造をもつため、本質的に多孔質になりやすい。また、架橋密度が高いために、前述したように、しっかりと多孔構造の電極を構成することができ、高温でも

構造変化などが起こらずに、好適な界面構造を保持するため、100℃以上の高温でも安定的な性能を発揮する膜-電極接合体を、得ることができる。

【0052】本発明において、前述したように、電極層には、シランを含有した3次元架橋構造体および貴金属触媒を担持した炭素微粒子からなることを特徴とするものであるが、その炭素微粒子としては、カーボンブラックが好適に用いられる。カーボンブラックの種類としては、難グラファイト性カーボンブラック及び易グラファイト性カーボンブラックの両方があるが、どちらも使用可能である。触媒の担持のしやすさから、カーボンブラックの表面積は、50m<sup>2</sup>/g以上が好ましい。また、その粒径は、100~400オングストロームのものが、好適に使用される。また、貴金属触媒としては、白金、パラジウム、ルテニウムなどを使用することができる。

【0053】本発明の膜-電極接合体において、用いられるプロトン伝導性膜としては、汎用されている熱可塑性を有するスルホン化フッ素系樹脂（例えば、デュポン社製、商品名「Nafion」）などを用いることができる。しかし、前述したように、燃料電池は、高温で作動できるほど、よりエネルギー効率が高まる。こうした高温作動可能な燃料電池を実現するために、膜や電極部には、それぞれに耐熱性が要求される。従って、膜には、その耐熱性を求めるために、より好ましくは、上記したシランを含有した3次元架橋構造体を主体としたプロトン伝導性膜が用いられる。

【0054】また、本発明に係る固体高分子電解質型燃料電池に含まれる、メタノールを改質せず、そのまま燃料として用いる直接メタノール型燃料電池においては、例えば、スルホン化フッ素系樹脂をプレスあるいは接着剤として用いた膜-電極接合体が、最も一般的に用いられているが、これを高温で作動させると、高温のメタノールにより、スルホン化フッ素系樹脂が膨潤あるいは溶解し、性能が低下するばかりではなく、燃料電池の故障につながる恐れがある。これに対し、本発明の膜-電極接合体は、膜に、好ましくは、上記したシランを含有した3次元架橋構造体を主体としたプロトン伝導性膜を用い、電極部に、シランを含有した3次元架橋構造体を主体としたものを用いることにより、樹脂の膨潤が比較的少なく、メタノールにも溶解しないことから、直接メタノール型燃料電池に、好適に用いることができる。

【0055】2. 膜-電極接合体の製造方法  
次に、本発明の膜-電極接合体の製造方法について説明する。

【0056】先ず、本発明の膜-電極接合体の製造方法において、第一の工程は、プロトン伝導性膜の両面に、電極を形成するための液状物を塗布する工程である。この液状物とは、前記した化学式（1）、（2）で示されるシラン化合物を有機溶剤に溶解させた溶液に、さら

に、前記した炭素微粒子、さらに後述する水溶性材料を分散させたものを用いる。この際に用いる有機溶剤としては、上記シラン化合物を溶解するものであれば、特に制限されないが、通常、メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール等のアルコールが用いられる。

【0057】炭素微粒子には、予め、前記した貴金属触媒が担持されたものを使用してもよいが、用いる貴金属触媒の使用量を低減するために、貴金属触媒は、後述するように最終工程で加えてもよい。

【0058】水溶性材料としては、前記したヘテロポリ酸のような固体酸も用いられるが、上記したアルコールに十分に分散できるものであれば、特にアルコールに溶解する必要はない。ただし、分散した際の分散粒子の径は、10μm以下の微粒状であることが望ましい。このような水溶性材料の例としては、各種の塩類、炭水化物、水溶性樹脂等が挙げられ、具体的には、乳糖、ブドウ糖、マンニトール、D-ソルビットなどの糖類、グルタミン酸ナトリウム、グリシン、グルタミン酸、アラニン、アスパラギン酸等のアミノ酸、またはその塩、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸等の水溶性樹脂、カルボン酸塩、スルホン酸塩、硫酸エステル塩、リン酸エステル塩、脂肪族アミン塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、p-ポリエチレングリコール脂肪酸エステル等の各種界面活性剤、リン酸アンモニウム、亜硫酸ソーダ、硫酸アンモニウム、塩化ナトリウム、などの無機塩が挙げられる。

【0059】第一の工程では、上記した液状物をプロトン伝導性膜に塗布するが、塗布する方法は、公知の方法を用いることができ、バーコート法、ドクターブレード法、スプレーコート法、カーテンコート法、グラビア印刷法、電着塗装法、ディッピング法、スピンドルコート法など、電解質膜等に合った方法を、適宜選択することができる。

【0060】次に、第二の工程は、プロトン伝導性膜に塗布した液状物を硬化させる工程である。シラン化合物は、加水分解に必要な水分が存在すれば、常温でも反応が進行するが、反応を促進するためには、通常、50~100℃の範囲で加熱することが好ましい。50℃未満では、促進効果が少なく、また、100℃を超えると硬化物に過度の気泡が入りやすくなる難点がある。時間的には、10分~2時間が好ましい。時間が10分未満では、未反応物のシラノール基が残りやすく、一方、2時間を超えて加熱することは、いたずらに工程を長くしてしまうという難点がある。

【0061】さらに、第三の工程は、第二の工程で得た硬化物を水と接触させることにより、内部の水溶性材料を溶出させる工程である。この場合も、溶出を促進するために通常、50~100℃の範囲で加熱することが好ましい。50℃未満では促進効果が少なく、一方、10

0°Cを超えた温度では、硬化物に過度の気泡が入りやすくなる難点がある。時間的には、10分未満では、溶出が不十分となる難点があり、10分以上が好ましい。

【0062】これらの工程を経て作成された硬化物は、多くの空隙を含んだ多孔質体となる。電極には、前述したように、反応により生じる、或いは反応に必要な電子が移動できるチャンネルと、反応に必要な酸素、或いは水素を通じるチャンネルと、さらに、反応により生じる、或いは必要なプロトンが移動できるチャンネルとの合計3つのチャンネルが、貴金属触媒の近傍に緻密に入り組んだ形で存在している必要がある。上記した硬化物に多数形成される空隙は、反応に必要な酸素、或いは水素を通じるチャンネルとして、効果的に作用する。

【0063】さらに、上記したように予め、炭素微粒子に貴金属触媒を担持しないものを使用した場合には、第四の工程として、上記した多孔化した硬化物内に、貴金属を定着させる工程が必要となる。この貴金属を定着させる工程は、一般に貴金属の水溶液に、上記多孔質の硬化物を浸漬し、還元を行う無電解メッキ法で行われる。具体的には、上記多孔質の硬化物を、貴金属の水溶液、例えば、塩化白金酸水溶液に浸漬後、乾燥を十分に行い、次いで、水素を含む不活性雰囲気下で加熱して白金を定着させる方法、または、浸漬後、還元剤であるチオ硫酸ナトリウム、ナトリウムボロハイドライド、ヒドラジンヒドロートなどの水溶液を用いて還元を行う方法が挙げられる。この工程を経ることにより、比較的少ない貴金属触媒量で、良好な性能を発現することができる。

#### 【0064】3. 固体高分子電解質型燃料電池

本発明の燃料電池は、上記の膜-電極接合体を単位セルとして組み込んだ燃料電池であり、これには、燃料のタイプで表す、直接メタノール型燃料電池が含まれる。前記のとおり、膜-電極接合体、即ちプロトン(水素イオン)伝導膜の両側に、電極を配置した構造(接合体)を単位セルとして、その外側に、燃料、酸素の通路となる一対のセパレータを設置するとともに、隣り合う複数セルを相互に連結することで、所望の電力を取り出せるよう構成する。本発明においては、耐熱性・耐薬品性が高く、高温でも安定的に機能する膜-電極接合体を用いるために、高温動作に対応しうる固体高分子電解質型燃料電池又は、直接メタノール型燃料電池を提供できる。

#### 【0065】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づき説明するが、本発明は、これにより限定されるものではない。なお、使用する化合物、溶媒等は、市販品をそのまま用いた。評価法及びプロトン伝導性膜の作製は、次のとおりである。

#### 【0066】[評価法]

##### (1) 発電性能の評価

実施例または比較例の膜-電極接合体サンプルを、撥水性のカーボンペーパー(E-TEK社製)2枚の間に挟

み、さらに全体を、燃料電池用単セル(Electro<sup>o</sup> Chem社製)を用いて、図2に示すようにして、この膜-電極接合体29の両側にセパレータ30及び集電板27を配置し、ボルト28によりトルク15Kg-cmで締め付けて、単セルの燃料電池を作製した。このように構成した燃料電池の発電性能を、電子負荷装置(米国スクリブナー社製「890B」)及びガス供給装置(東洋テクニカ社製「FC-GAS-1」)を用いて、図1示す要領で評価した。アノード17とカソード19よりなる評価用セルは、100°C以上では装置内を加圧する高温セルであり、水素ガス1、酸素ガス3は、窒素ガス2、4で希釈でき、バブラー13、14および配管は、温度コントローラによって任意に可変なシステムとし、セルから排出されるガスは、加湿トラップ21、22を経て放出した。セル温度を室温から160°Cまで変化させ、それぞれの温度で、本発明の膜-電極接合体18を用いたセルの発電性能を評価した。評価は、セルと電子負荷装置20を接続し、徐々に抵抗をかけ、電池自体の出力(I-V特性)を測定し、最大出力密度を計測した。代表値として140°Cでの測定値を示した。140°Cにおいては、測定槽内を加圧状態(5気圧)にして測定を行った。ガス流量は、水素、酸素共に、500ml/minである。

#### 【0067】(2) 低温プロトン伝導性の評価

実施例または比較例の膜-電極接合体サンプルを、電極である白金板と密着させた。この白金板に、電気化学インピーダンス測定装置(ソラトロン社製、1260型)を用いて周波数0.1Hz~100kHzの領域で、インピーダンスを測定し、イオン伝導性膜のプロトン伝導度を評価した。なお、上記測定では、サンプルは、電気的に絶縁された密閉容器中に支持され、水蒸気雰囲気(95~100%RH)で、温度コントローラによりセル温度を室温から160°Cまで変化させ、それぞれの温度でプロトン伝導度の測定を行った。代表値として、140°Cでの評価結果を示した。140°Cの測定においては、測定槽内を加圧状態(5気圧)にして測定を行った。

#### 【0068】[プロトン伝導性膜の作製] 8ビス(トリエトキシシリル)オクタン(GELEST社製)7gと

(トリヒドロキシシリル)プロパンスルホン酸(GELEST社製)3gを、イソプロピルアルコール15gに溶解した。この溶液を、内径9cmのポリスチレンシャーレ(山本製作所製)に流し込んだ。このシャーレを、60°Cで加湿した容器内に移し、70°Cで発生させた水蒸気を導入し、12時間加熱したところ、無色透明な膜が得られた。膜は、平坦であり、その平均厚みは、200μmであった。なお、以下の実施例では、プロトン伝導性膜として、全てこのサンプルを使用し、膜-電極接合体のサンプルを作製した。

#### 【0069】[実施例1] プロトン伝導性膜の両面に、

比表面積250m<sup>2</sup>/gのカーボンブラック（バルカンXC72R、キャボット社製）5gと8ビス（トリエトキシシリル）オクタン（GELEST社製）7gと（トリヒドロキシシリル）プロパンスルホン酸（GELEST社製）3gと、さらに、リン酸アンモニウム塩（和光純薬社製）10gをイソプロピルアルコール15gに均一分散した溶液を、厚さ100μmで塗工した。この膜を80℃で30分加熱して、上記したシリル化合物を高密度に架橋させた。次に、この硬化物を、真空加熱装置内で減圧下に100℃で加熱して、さらに架橋度を高める操作を行った。その後、この硬化物を、80℃の熱水中に1時間浸漬させることにより、硬化物中から水溶性のリン酸アンモニウム塩を溶出させた。その後に、さらに100℃の真空加熱装置内で1時間乾燥させることにより、プロトン伝導性膜の両面に、多孔質のシランを含有した3次元架橋硬化物を積層させることができた。さらに、全体を塩化白金酸（和光純薬特級）のエタノール溶液（5重量%溶液）に、1時間浸漬し、次いで、水素10%、アルゴン90%の比率の混合気体中で、150℃で2時間還元処理を行い、多孔質硬化物中に、白金を定着させた。上記、操作を経て、得られたサンプル（膜-電極接合体）を上記した評価方法により、その発電性能とプロトン伝導性を評価した。その結果を表1に示す。

【0070】【実施例2】実施例2は、実施例1において、予め、白金触媒を担持してあるカーボンブラック（TEC10A30E 田中貴金属社製）5gを用いて硬化物を作成し、最後の還元処理を行わなかった以外は、全て実施例1と同様にして、サンプル（膜-電極接合体）を調製した。得られたサンプル（膜-電極接合体）を、前記の評価方法により、その発電性能とプロトン伝導性を評価した。その結果を表1に示す。

【0071】【実施例3】実施例3は、実施例1において、リン酸アンモニウム塩（和光純薬社製）10gの代わりに、PWA（12-タングストリン酸）（和光純薬社製）10gを用いたこと以外は、全て実施例1と同様にしてサンプルを調製した。得られたサンプル（膜-電極接合体）を、前記の評価方法により、その発電性能とプロトン伝導性を評価した。その結果を表1に示す。

【0072】【実施例4】実施例4は、実施例1において、8ビス（トリエトキシシリル）オクタン（アジマックス社製）7gと（トリヒドロキシシリル）プロパンスルホン酸（GELEST社製）3gの混合シラン化合物を用いる代わりに、8ビス（トリエトキシシリル）オクタン10gのみを用いたこと以外は、全て実施例1と同様にしてサンプルを調製した。得られたサンプル（膜-電極接合体）を、前記の評価方法により、その発電性能とプロトン伝導性を評価した。その結果を表1に示す。

て、8ビス（トリエトキシシリル）オクタン（アジマックス社製）7gと（トリヒドロキシシリル）プロパンスルホン酸（GELEST社製）3gの混合シラン化合物を用いる代わりに、8ビス（トリエトキシシリル）オクタン10gのみを用いたこと以外は、全て実施例1と同様にしてサンプルを調製した。得られたサンプル（膜-電極接合体）を、前記の評価方法により、その発電性能とプロトン伝導性を評価した。その結果を表1に示す。

【0073】【実施例5】実施例5は、実施例1において、8ビス（トリエトキシシリル）オクタン（アジマックス社製）7gと（トリヒドロキシシリル）プロパンスルホン酸（GELEST社製）3gの混合シラン化合物を用いる代わりに、（トリヒドロキシシリル）プロパンスルホン酸10gのみを用いたこと以外は、全て実施例1と同様にしてサンプルを調製した。得られたサンプル（膜-電極接合体）を、前記の評価方法により、その発電性能とプロトン伝導性を評価した。その結果を表1に示す。

【0074】【実施例6】実施例6は、実施例1において、リン酸アンモニウム塩を用いなかつこと以外は、全て実施例1と同様にしてサンプルを調製した。得られたサンプル（膜-電極接合体）を、前記の評価方法により、その発電性能とプロトン伝導性を評価した。その結果を表1に示す。

【0075】【比較例1】比較例1は、白金触媒を担持してあるカーボンブラック（TEC10A30E 田中貴金属社製）5gと市販のイオン交換樹脂溶液（ナフィオン-パーカー、ロイオノン交換樹脂、アルドリッヂ社製品）10gをイソプロパノール中で、激しく攪拌し、懸濁液を作製した。この懸濁液を、実施例1で使用したプロトン伝導性膜の両面に塗工し、さらに、80℃に加熱して溶媒のイソプロパノールを蒸発させることにより、膜-電極接合体のサンプルを調製した。得られたサンプル（膜-電極接合体）を、前記の評価方法により、その発電性能とプロトン伝導性を評価した。その結果を表1に示す。

【0076】

【表1】

	疏水性シラン化合物	極性基を含むシラン化合物	水溶性材料	触媒調整法	発電性能 最大出力(mw/cm <sup>2</sup> )	伝導率(s/cm)
実施例1	8ビス(トリエトキシシリル)オクタン	(トリヒドロキシシリル)プロパンスルホン酸	リン酸アンモニウム塩	無電解メッキにより触媒を最後に定着	65	9×10 <sup>-3</sup>
実施例2	8ビス(トリエトキシシリル)オクタン	(トリヒドロキシシリル)プロパンスルホン酸	リン酸アンモニウム塩	最初に触媒担持炭素微粒子を配合	47	8×10 <sup>-3</sup>
実施例3	8ビス(トリエトキシシリル)オクタン	(トリヒドロキシシリル)プロパンスルホン酸	ダングストリン酸	無電解メッキにより触媒を最後に定着	64	12×10 <sup>-3</sup>
実施例4	8ビス(トリエトキシシリル)オクタン	無使用	リン酸アンモニウム塩	無電解メッキにより触媒を最後に定着	28	5×10 <sup>-3</sup>
実施例5	無使用	(トリヒドロキシシリル)プロパンスルホン酸	リン酸アンモニウム塩	無電解メッキにより触媒を最後に定着	25	10×10 <sup>-3</sup>
実施例6	8ビス(トリエトキシシリル)オクタン	(トリヒドロキシシリル)プロパンスルホン酸	無使用	無電解メッキにより触媒を最後に定着	25	8×10 <sup>-3</sup>
比較例1	市販のプロトン伝導性樹脂(ナフィオン)使用	無使用	最初に触媒担持炭素微粒子を配合	5	4×10 <sup>-3</sup>	

(1)実施例4は、極性基を含むシラン化合物を使用していないので、電極におけるプロトンの授受が妨げられ、発電性能が低下した。  
 (2)実施例5は、疏水性のシラン化合物を使用していないので、電極で発生した水が気道を塞ぎ、発電性能が低下した。  
 (3)実施例6は、水溶性材料を使用していないので、作成した電極が多孔化せず、気体の拡散が悪くなり、発電性能が低下した。  
 (4)比較例1は、市販のプロトン伝導性樹脂(ナフィオン)を用いているために、高温では、構造が変化てしまい、特に、気体の拡散がわるくなり発電性能が大幅に低下した。

【0077】上記の評価結果から、実施例1～6、特に実施例1～3の膜一電極接合体は、比較例1と対比して、発電性能の最大出力が高く、優れた性能を発揮することが判る。

#### 【0078】

【発明の効果】本発明は、100℃以上の高温でも安定的に、発電機能を発現することができる膜一電極接合体を得ることができ、高温動作に対応した固体高分子電解質燃料電池、又は直接メタノール型燃料電池を実現することができ、その工業的価値は、極めて大きい。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の膜一電極接合体の発電性能を評価するための装置を示す配置図である。

【図2】膜一電極接合体を燃料電池用単セルに挟み込んだ図である。

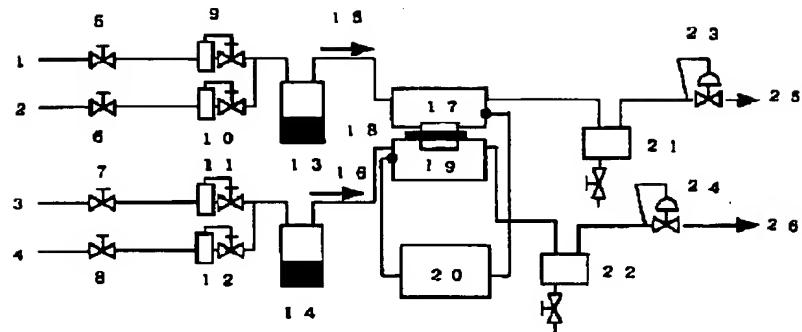
#### 【符号の説明】

- 1 水素供給
- 2 氧素供給
- 3 酸素供給
- 4 窒素供給
- 5 水素供給サーボバルブ
- 6 窒素供給サーボバルブ
- 7 酸素供給サーボバルブ

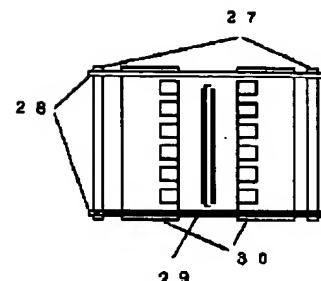
#### 8 窒素供給サーボバルブ

- 9 M F C
- 10 M F C
- 11 M F C
- 12 M F C
- 13 水素バブラー
- 14 酸素バブラー
- 15 水素ストリーム
- 16 酸素ストリーム
- 17 アノード
- 18 膜一電極接合体
- 19 カソード
- 20 電子負荷装置
- 21 加湿トラップ
- 22 加湿トラップ
- 23 B P V
- 24 B P V
- 25 V E N T
- 26 V E N T
- 27 集電板
- 28 挟み込み用ボルト
- 29 膜一電極接合体
- 30 セパレータ

【図1】



【図2】



フロントページの続き

F ターム(参考) 5H018 AA06 AA07 BB00 BB05 BB06  
 BB07 BB08 BB16 BB17 DD06  
 DD08 EE03 EE05 EE08 EE11  
 EE16 EE17 EE18  
 5H026 AA06 AA08 BB00 BB03 BB04  
 BB10 CC03 CX05 EE02 EE05  
 EE11 EE17 EE18